

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-135754

(43)Date of publication of application : 29.05.1989

(51)Int.Cl.

C07C121/413
C07C120/00

(21)Application number : 62-277566

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 04.11.1987

(72)Inventor : ARLT WOLFGANG
WANICZEK HELMUT
VIARD RICHARD
BRUECK DIETER W

(30)Priority

Priority number : 86 3638171 Priority date : 08.11.1986 Priority country : DE

(54) PROCESS FOR PRODUCING ALPHA-CYANOACRYLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain α -cyanoacrylate of high purity useful as a storable adhesive which cures rapidly by distilling a monomer α -cyanoacrylate in counter current over many sepn. stages in the presence of polymn. inhibitors.CONSTITUTION: The monomer α -cyanoacrylate formed by pyrolysis of poly- α -cyanoacrylate is distilled. The distillation is executed under a reduced pressure, for example, preferably 5 to 100 millibar in a counter current apparatus of a tray column having a number of sepn. stages (more than 10 stages), for example, 10 to 50 stages. At this time, the anion polymn. and radical polymn. inhibitors are added continuously in the counter current apparatus in the uppermost sepn. stage to stabilize the distillation. The vapors ascending in the counter current apparatus are partly condensed in a condenser to form the counter current. The objective compd. is obtd. as a side flow liquid phase from one of the upper trays of the counter current apparatus.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-135754

⑬ Int. Cl.
C 07 C 121/413
120/00

識別記号
3 7 1

庁内整理番号
7327-4H

⑭ 公開 平成1年(1989)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 α -シアノアクリレートを製造する方法

⑯ 特 願 昭62-277566

⑰ 出 願 昭62(1987)11月4日

優先権主張 ⑱ 1986年11月8日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3638171.3

㉑ 発 明 者 ボルフガング・アルルト ドイツ連邦共和国デー5068オーデンタール・アムガルテン
フエルト 48

㉒ 発 明 者 ヘルムート・バニチエック ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ボルフスカウル 2

㉓ 発 明 者 リンヤール・ピアール ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクゼン・フリード
リツヒ・ベスコット・シュトラッセ 6

㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

明 細 書

1 〔発明の名称〕

α -シアノアクリレートを製造する方法

2 〔特許請求の範囲〕

1. 蒸留を10段より多い分離段にわたって減圧下に向流で行ない、禁止剤を最上分離段において連続的に向流に添加して安定化させ、液体 α -シアノアクリレートを凝縮物を集める場所に供給する減圧下での蒸留により高純度の単量体 α -シアノアクリレートを製造する方法。

2. 液体の安定化された α -シアノアクリレートを、分餾器から数えて最上の8つの棚板の1つから取り出す特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 分餾器の温度(T_{Deph})が条件

$$(T_1) < (T_{Deph}) < (T_2)$$

を満足する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 分餾器で作られる凝縮物を、0.005~25重量%のラジカル重合禁止剤で及び1~1000ppmのアニオン性重合禁止剤で安定化させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 分餾器が最上分離段の噴霧範囲に延びる特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 分離段の間の間隔を、次の最上分離段が下にある分離段の噴霧範囲内にあるように選択する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 〔発明の詳細な説明〕

本発明はポリ- α -シアノアクリレートの熱分解及び続く得られた単量体をシアノアクリレートの蒸留による α -シアノアクリレートの製造法に関する。

単量体 α -シアノアクリレートが不純物を含む時に非常に容易に重合することは公知である。この安定性の欠如はその製造の難しさの原因であり且つ収量を低減させる。更に単量体 α -シアノアクリレートは、例えばそれが少量の不純物しか含有しないとしても非常に限られた貯蔵安定性しか示さず、これがその、例えば接着剤としての有用性に悪影響を及ぼす。従ってポリ- α -シアノアクリレートの熱分解で生成する単量体 α -シアノアクリレートは例えば蒸留によつて精製しなければ

ならない。単量体 α -シアノアクリレート（精製のための公知の蒸留法は複雑であり、その収量を低下させる。更に唯一の公知の蒸留法は蒸留塔に高々5段の分離段数を含んでなる（参照例えば特許公開特許第231562号））。この種の蒸留法を用いると、蒸留工程を繰返し行なって始めて高純度の α -シアノアクリレートが得られるにすぎない。これは単量体 α -シアノアクリレートの収量の減少に帰結する。

今回、純粋な単量体 α -シアノアクリレートは、重合禁止剤の存在下に10段より多い分離段にわたって向流で蒸留するならば実際に1回の精製工程で得られることが発見された。

本発明は、蒸留を10段より多い分離段にわたって減圧下に向流で行ない、禁止剤を最上分離段において連続的に向流に添加して安定化させ、液体 α -シアノアクリレートを凝縮物を集める場所に供給するという減圧下での蒸留により高純度の単量体 α -シアノアクリレートを製造する方法に関する。

α -シアノアクリレートとは式



[式中、Rは分岐鎖又は無分岐鎖の置換又は未置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル或いはシクロアルキル基である]

に相当する単量体を意味する。

本発明で用いる向流装置は、例えば10～50の分離段数を有する棚段塔(plate column)である。段数20～50の棚段塔が好適に使用される。向流装置は減圧下、好ましくは5～100ミリバール、更に好ましくは10～50ミリバールの圧力下に運転される。

本発明によれば、再上段の1つにおいて返流が2つの部分に分割される。その1つは生成物流として除去され、一方他の部分は次の最も低い棚段へ誘導され、向流を形成する。

本発明で用いる向流装置は、その最上分離段において、1つ又はそれ以上の禁止剤を別々に或いは同時に連続的に導入することを可能にする開口

本発明によれば、向流は分離器を含む向流装置で形成せしめられる。

本発明の実際的な適用において、個々の分離段の間の間隔は次の最上の(uppermost)分離段が常に下にある分離段の噴霧範囲内にあるように選択される。分離器又は凝縮器は最上段の棚段の噴霧範囲中に突出している。 α -シアノアクリレートが低濃度のために重合の危険性のない向流装置の場所では、有利であるものの安定化された液体を凝縮器に供給する必要がない。

本発明の方法の実際的な適用において、運転温度が α -シアノアクリレート以下で沸とうする不純物を蒸気相で通過させ且つ一方で α -シアノアクリレートを凝縮することができるように選択された分離器を含む向流装置で向流は形成される。分離器の温度は、それが特別な蒸留圧力下のシアノアクリレートに基づいて、 α -シアノアクリレートの沸点以下であり、但しアルコールの沸点より30℃以上、好ましくは50℃以上高いように選択される。

を含んでなる。

用いる禁止剤はアニオン重合及びラジカル重合を防止する。一般に少なくとも1つのアニオン重合禁止剤を少なくとも1つのラジカル重合禁止剤がそのまゝ或いは溶液形で別々に又は一緒に導入される。

蒸留工程に際して、気体禁止剤例えば SO_2 を本発明で用いる向流装置中に更に通ずることは有利である。

本発明によれば、アニオン重合を開始しないでシアノアクリレートのラジカル重合を禁止するラジカル重合禁止剤を用いることだけでもよい。例えばヒドロキノン、ピロカテコール、レゾルシンノール又はこれらの誘導体、例えばヒドロキノンモノエチルエーテル、或いはフェノール類、例えば 2 -tert-ブチルフェノール又は $2,6$ -ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、 $2,2'$ -メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタン、スチレン化フェノールを用いるこ

とが可能である。

・本発明で用いるのに適当なアニオン重合禁止剤はシアノアクリレートのアニオン重合を抑制する。例えば強酸、ルイス酸、硫酸、塩酸、スルホン酸例えばノタン、エタン又は高級スルホン酸、p-トルエンスルホン酸、燐酸又はポリ燐酸、強酸のシリルエステル例えばトリアルキルクロルシラン、テトラクロルシラン、トリアルキルシリルスルホン酸、トリアルキルシリル-p-トルエンスルホネート、ビス-トリアルキルシリルサルファート及びトリアルキルシリル燐酸エステルを用いることができる。

ラジカル重合禁止剤は、分縮器から返流する凝縮物、即ち向流を形成する凝縮物が0.005~2重量%の禁止剤を含有するような量で、本発明において用いる向流装置の最上棚板に供給される。0.01~1重量%の禁止剤含量は好適である。

ラジカル重合又はアニオン重合禁止剤は個々に又は混合して且つ同時に又は前後して添加することができる。

本発明で用いる向流装置(第1図参照)は、安定化された α -シアノアクリレートが、凝縮物を集めうる場所に供給されるように設計されている。これは分離段を適当な間隔で配置することによって達成される。分離棚板間の間隔は最上分離板の噴霧範囲中に突出している。

分縮器は最上分離板の上の装置である。本発明に従って向流装置中を上昇する蒸気は一部分縮器中で凝縮し、向流を形成する。分縮器はシアノアクリレートより低温で沸とうする不純物が蒸気相で通過し、一方シアノアクリレートが凝縮しうるような温度で運転される。

分縮器の運転温度(T_{Deph})は5~100ミリの用いる蒸留圧に依存する。この温度は、適用する蒸留圧における α -シアノアクリレートの沸点(T_1)以下であるが、 α -シアノアクリレートの由来するアルコールの、適用する蒸留圧下における沸点(T_2)以上であるように選択される。

分縮器の温度(T_{Deph})は

$$(T_2) < (T_{Deph}) < (T_1),$$

新しくして安定化された α -シアノアクリレートが蒸留生成物として得られる。従って本発明の方法の他の利点はさもなければ安定化されていない α -シアノアクリレートの取扱いが最早や必要なく、また更に安定剤を添加する必要もないことである。

本発明によれば、アニオン重合禁止剤は、向流が1~1000ppm、好ましくは5~500ppm、更に好ましくは10~100ppmの禁止剤を含有するような量で向流装置の最上棚板に供給される。

本発明に従って使用される禁止剤は固体であつてよいから、それを希釈溶液の形で用いることが有利である。適当な溶媒は分岐鎖又は無分岐鎖、脂肪族、環式又は非環式、芳香族又はアラリアフアチック、置換又は未置換の炭化水素例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム又は四塩化炭素或いはシアノアクリレートである。使用する溶媒は、それが水又はアルコールと共に沸物を形成しうるならば有利である。

好ましくは

$$(T_2 + 30^\circ\text{C}) < (T_{Deph}) < (T_1 - 10^\circ\text{C})$$

更に好ましくは

$$(T_2 + 40^\circ\text{C}) < (T_{Deph}) < (T_1 - 25^\circ\text{C})$$

である。

本発明の方法によれば、高純度の α -シアノアクリレートは向流装置の上方の棚板の1つから側流液相として流出する。 α -シアノアクリレートは好ましくは最上の8つの棚板の1つから流出する。

本発明に従って製造される高純度の α -シアノアクリレートは迅速に硬化する貯蔵可能な接着剤として用いるのに適当である。これには、ある種の性質例えば粘度、色又は硬化速度を調整するために標準的な添加剤、重合体、染料又は安定剤を添加することができる。

第1及び2図に示す蒸留装置は本発明による蒸留工程を行なうために使用することができる。

第1図は向流式の泡籠段塔を示す：

1 = 分縮器(泡籠6の噴霧範囲内に位置する)の冷

却ジャケット、

2 = 出口導管、

3 = 最上の泡籠、

4 = 泡籠棚板(泡籠7の噴霧範囲内に位置する)の直下、

5 = 泡籠の噴霧範囲、

6, 7, 8, 9 = 泡籠。

本発明の蒸留工程を行なうための1つの可能な配置を第2図に示す。11は濃縮塔であり、12は蒸留塔の分離塔である。分離すべき混合物は流れ10の形でこの塔に流入する。流れ18は分離器13へ出てくる液体流と一緒に流れた、本発明の方法を行なうために必要とされる禁止剤からなる。分離器中で凝縮しない蒸気、更に特に気体の禁止剤又は低沸点の成分は過冷却された凝縮器14で液化され、捨てられる。この凝縮器は出口19を経て真空単位に連結されている。

蒸留塔を運転するために必要とされる生成物蒸気は、サンプル(samp)生成物を特別な構造(最小の熱応力及び滞留時間)によつて注意深く蒸発せし

める蒸発器15で作られる。サンプル生成物は流れ17の形で蒸留塔を出る。気体の禁止剤は流れ20の形で塔に導入される。

流れ18は分離器から数分離段数下に位置する純粋な生成物に対する出口である。純粋な生成物は濃縮塔を流下する流れが生成物の分離に対して丁度十分であるような調節された量だけ液体として除去される。

実施例

第1及び2図に例示した基本に基づいて作られた実験室用の蒸留塔は、分離塔に20の泡籠棚板と濃縮塔に中間の棚を含まない23の泡籠棚板を有した。生成物18は分離器から3番目下の棚板から液体として流出した。この取出し速度は、除去される量と濃縮塔を通流しつづける量との比が1:4となるような速度であつた。分離器を45℃で運転し、最上の棚板の噴霧範囲内に位置させた。サンプル蒸発器は流下薄膜蒸発器であつた。蒸留塔を20ミリバールの頭圧で運転した。次の生成物流が確立され或いは到達された:

流れ10(供給物): 273g/時

エチルシアノアクリレート(工業用級の品質)

86.1%

2次生成物 13.9%

流れ18(禁止剤供給物): 19.8g/時

ヘキサシン中

ビスートリノテルシリルサルファート 0.03%

バルカノックス(Vulkanox)-BKF®、バイエル社の製品

(2,2'-ノテレン-ビス-(4-ノテル-6-tert-ブチルフェノール)) 1.0%

流れ16(除去しうる純粋な生成物): 219.2g/時

エチルシアノアクリレート < 99.5%

他の生成物 > 0.5%

流れ17(サンプルの除去): 29.9g/時

高沸点2次成分 100%

1時間の蒸留時間後に、低沸点成分44gを過冷却器14で留去した。数週間の蒸留後でさえ、重合の痕跡は依然存在しなかつた。

使用した術語の定義

分離段

向流装置において、分離段は物体とエネルギーの交換、従つて流れの変化に通じる。蒸留の分野において、分離段は棚段塔の棚板に或いは充填塔のある充填高さに相当する。

凝縮物

本発明との関連において、凝縮物はそのシアノアクリレート含量と液体禁止剤の不存在的のために重合する傾向を示す蒸気相から(例えば比較的冷たい次の最上棚板上の壁に)凝縮する液体であると理解される。

返送流分離器

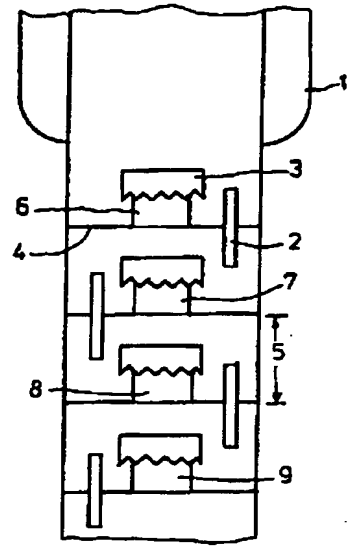
向流蒸留塔において、液体は下方へ且つ蒸気は上方へ流れる。蒸気流は塔底に供給される熱によつて本質的に決定され、一方液体流は凝縮器又は分離器の凝縮物の生成物流と返送流とへの分割によつて本質的に決定される。この分割は返送流分離器によつて行なわれる。

4 (図面の簡単な説明)

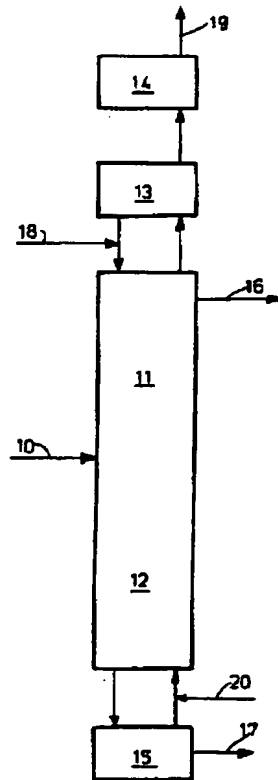
第1図は蒸餾塔の泡鐘傾斜塔を示し、そして第2図は本発明の蒸留工程を行なうための1つの可能な配置を示す。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 井理士 小田島 平 吉



第1図



第2図

第1頁の続き

②発明者

データー・ボルフラ
ム・ブリュック

ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・カトビッツアーシュ
トラーセ 34